



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-67432

(P2004-67432A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/52	CO4B 35/54 B	4G001
CO4B 35/584	CO4B 35/52 B	4G132
	CO4B 35/58 102L	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2002-228139 (P2002-228139)	(71) 出願人	000002130
(22) 出願日	平成14年8月6日(2002.8.6)		住友電気工業株式会社
			大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
		(74) 代理人	100116713
			弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100078994
			弁理士 小松 秀岳
		(74) 代理人	100094709
			弁理士 加々美 紀雄
		(74) 代理人	100117145
			弁理士 小松 純
		(72) 発明者	吉村 雅司
			兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
			電気工業株式会社伊丹製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス複合焼結体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形用素材と成形用金型との間の融着を防止することができる金型用のセラミックス複合焼結体およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 平均粒径100nm以下の窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化チタン、炭化チタン、窒化ホウ素及びホウ化チタンから選ばれた少なくとも1種以上のセラミックス粉末と平均粒径100nm以下のカーボン粉末との混合粉末を成形し、焼結して、平均粒径200nm以下のセラミックス材料と10vol%～80vol%の平均粒径200nm以下のカーボンとからなるセラミックス複合焼結体を得て、これを鏡面加工して、加工後の表面粗さRaを0.05μm以下としたものを金型材料として用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒径 200 nm 以下のセラミックス材料と 10 vol % ~ 80 vol % の平均粒径 200 nm 以下のカーボンとからなるセラミックス複合焼結体であって、加工後の表面粗さ Ra が 0.05 μ m 以下であることを特徴とするセラミックス複合焼結体。

【請求項 2】

セラミックス材料の主成分が、窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化チタン、炭化チタン、窒化ホウ素及びホウ化チタンから選ばれた少なくとも 1 種以上から構成されることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス複合焼結体。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のセラミックス複合焼結体からなる、セラミックス、ガラス、金属又はポリマーを成形するための成形用金型。

【請求項 4】

平均粒径 100 nm 以下の焼結用原料粉末を準備する工程と、該原料粉末を混合して混合粉末を得る工程と該混合粉末を焼結する工程とを含む請求項 1 記載のセラミックス複合焼結体の製造方法。

【請求項 5】

平均粒径 100 nm 以下の当該焼結体の原料を粉砕かつ混合する工程と得られた混合粉末を焼結する工程とを含む請求項 1 記載のセラミックス複合焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セラミックス、高分子、金属等を金型で成形加工するために必要な精密金型素材であるセラミックス複合焼結体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、成形加工するための精密金型には超硬材料やセラミックス材料が用いられてきており、これをガラス成形用の金型として用いる場合には、ガラス成形用素材と成形型との間の融着を防止するために、金型表面に種々のコーティングを行うことによりその離型性を向上させている。

【0003】

例えば、特開平 8-217466 号公報には、金型の表面に炭素を主成分とする膜又はアルカリ金属元素をイオン注入した硬質窒化物膜を形成することが開示されており、特開 2000-185926 号公報には金型表面に炭素膜又は貴金属合金膜を形成することが開示されている。しかし、そのコーティング層の剥がれや、熱による変質等によって表面粗度が悪化したり、成形物との密着が起こる等の問題があり、より高精度で耐久性の高く且つ微細加工が可能な金型が求められてきた。また、特開 2000-72453 号公報には炭化けい素焼結体からなるガラスモールド成形用型において、型の表面のポアの径及び個数を制御することが記載されているが、そのセラミックスの加工性や、成形時の損傷等を考えると、より微細な組織制御した材料が必要とされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、成形用素材と成形用金型との間の融着を防止することができる金型用のセラミックス複合焼結体およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するための方策を検討した結果、金型材料としてセラミックス材料とカーボンとからなるセラミックス複合焼結体を選択し、その焼結体中のセラミックス材料とカーボンの粒径を制御することにより上記の課題を解決することができることについての知見を得て本発明を完成した。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は次の構成を有する。

(1) 平均粒径 2 0 0 n m 以下のセラミックス材料と 1 0 v o l % ~ 8 0 v o l % の平均粒径 2 0 0 n m 以下のカーボンとからなるセラミックス複合焼結体であって、加工後の表面粗さ R a が 0 . 0 5 μ m 以下であることを特徴とするセラミックス複合焼結体。

【 0 0 0 7 】

(2) セラミックス材料の主成分が、窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化チタン、炭化チタン、窒化ホウ素及びホウ化チタンから選ばれた少なくとも 1 種以上から構成されることを特徴とする上記 (1) のセラミックス複合焼結体。

【 0 0 0 8 】

(3) 上記 (1) または (2) のセラミックス複合焼結体からなる、セラミックス、ガラス、金属又はポリマーを成形するための成形用金型。

【 0 0 0 9 】

(4) 平均粒径 1 0 0 n m 以下の焼結用原料粉末を準備する工程と、該原料粉末を混合して混合粉末を得る工程と該混合粉末を焼結する工程とを含む上記 (1) のセラミックス複合焼結体の製造方法。

【 0 0 1 0 】

(5) 平均粒径 1 0 0 n m 以下の当該焼結体の原料を粉碎かつ混合する工程と得られた混合粉末を焼結する工程とを含む上記 (1) のセラミックス複合焼結体の製造方法。

【 0 0 1 1 】

【 発明の実施の形態 】

本発明のセラミックス複合焼結体はナノメートルレベルの焼結用粉末を原料として製造されるものであり、平均粒径が 2 0 0 n m 以下のセラミックス材料とカーボンとを主成分として構成され、カーボンを主成分とする相を 1 0 ~ 8 0 v o l % 含むナノ複合焼結体である。また、本発明のセラミックス複合焼結体は、セラミックス主成分が、窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化チタン、炭化チタン、窒化ホウ素、ホウ化チタン及びこれらの化合物から選ばれた少なくとも 1 種以上から構成されることを特徴とするセラミックス複合焼結体であり、鏡面加工後の表面粗さ R a が 0 . 0 5 μ m 以下であることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

本発明のセラミックス複合焼結体について、以下詳述する。

本発明のセラミックス複合焼結体のセラミックス粒子とカーボン粒子のそれぞれの平均粒径は、2 0 0 n m 以下である。このサイズより大きな平均粒径のナノ複合焼結体では金型を作製した場合、面粗度が低下する他、カーボンの分散が悪く密着や欠けが生じるため好ましくない。好ましくは平均粒径 1 0 0 n m 以下である。このサイズ以下であると更にその加工性や金型としての特性が向上する。

【 0 0 1 3 】

また、本発明のセラミックス複合焼結体は 1 0 v o l % ~ 8 0 v o l % のカーボンが分散していることを特徴とする。なお、焼結原料としてのカーボン粉末は、焼結原料である窒化ケイ素、窒化チタン等のセラミックス材料と反応して S i C 、 T i C を形成するが、前記 1 0 v o l % ~ 8 0 v o l % の分散しているカーボンとは、前記の S i C 、 T i C のような反応生成物中に存在する炭素は除く。また、カーボンの平均粒径は 2 0 0 n m 以下であるが、カーボンは結晶質に限らず、結晶質でないカーボンも含む。そして、結晶質でないカーボンの平均粒径とは結晶質でないカーボンの凝集体の平均粒径を意味する。また、結晶質のカーボンの場合でも、数個の粒子が凝集している場合もあるので、この場合にも平均粒径とは凝集体の平均粒径を意味する。

【 0 0 1 4 】

カーボンの量が 1 0 v o l % より低ければ、離型性の低下や反応が激しくなり金型としての使用することが困難となる。また、カーボンが 8 0 v o l % より多く存在する場合、機械的特性が低下し、材料の割れや欠けが発生するために好ましくない。またカーボンの大きさは平均粒径 2 0 0 n m 以下である。これより大きい場合は組織が不均一になり、機械

10

20

30

40

50

的特性の低下や面粗度の低下等が起こり好ましくない。10～80vol%のカーボンを200nm以下の平均粒径で分散させることにより離型性と機械的特性の良好な材料が得られる。

【0015】

また、本発明のセラミックス複合焼結体は鏡面加工後の表面粗さRaが0.05μm以下であることを特徴としている。これ以上の面粗度では、金型として使用している間に、面粗度が低下し、金型としての使用に適さなくなる。

【0016】

本発明で用いるカーボンとは一般に炭素が主体となっている全ての材料を指す。例えば、グラファイト、グラッシーカーボン、ナノチューブ、フラーレン等もこれに含まれる。

10

【0017】

また、本発明のセラミックス複合焼結体の主成分は、窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化チタン、炭化チタン、窒化ホウ素、ホウ化チタン及びこれらの化合物から選ばれた少なくとも1種以上から構成することが望ましい。この主成分の材質は被加工物により適宜選択する。また、主成分以外には前記材料の焼結に必要な焼結助剤が入っていてもよく、製造方法に併せて適宜選択することができる。

【0018】

本発明の焼結体は、平均粒径が100nm以下の前記セラミックス混合粉末とカーボン粉末とを準備する工程と、これらの粉末を混合する工程と、該混合粉末を成形し成形体とする工程と、該成形体を焼結して焼結体とする工程とを含む製造方法によって得られる。

20

【0019】

本発明のセラミックス複合焼結体の製造方法について述べる。

本発明のセラミックス複合焼結体の製造方法は、平均粒径100nm以下の焼結用原料粉末を準備する工程と、粉末を混合する工程と、該混合粉末を成形して成形体を得る工程と、該成形体を焼結する工程とを含む。

【0020】

原料粉末の平均粒径が100nm以上では粒成長してしまい、焼結後の焼結体中の平均粒径が200nm以下にすることが困難なので好ましくない。このような粉末を得るためには、レーザーアブレーション等を用いて当該粉末を作製する方法や、市販粉末を使用し混合する方法、或いは遊星ボールミルを用いて粉末を粉砕・混合する方法などが挙げられる。また、焼結に際しては、ホットプレス、通電焼結及び高圧焼結等の方法を用いて、粒成長を抑制し、緻密に焼結することが必要である。

30

【0021】

焼結の雰囲気は、不活性ガス雰囲気、還元雰囲気又は真空とするのが好ましい。

また、原料粉末として、必要に応じて、Ti、Si等の金属を添加し、混合中又は焼結中にこれらの金属に炭化、窒化又はホウ化処理を行ってもよい。

【0022】

また、本発明のセラミックス複合焼結体は必要に応じて熱膨張係数を制御することができるため、最終形状に加工された焼結体表面に白金等のイオンを注入したり、カーボンを主体としたコーティングを行うことも可能である。この際、表面との熱膨張率の差が小さくなるように助剤量或いは分散カーボン量を調節する。この工程を経ることにより更に耐久性を向上させることができる。

40

【0023】

本発明のセラミックス複合焼結体は、ガラス、金属、セラミックスを初めとする各種材料の成形用金型材料として利用できる。特に、本発明のセラミックス複合焼結体を光学ガラス等の成形加工に用いると、成形材料の離型性を向上させることができ、成形品の表面の面粗度が荒れることなく有用に利用することができる。

【0024】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

50

〔実施例 1〕

平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ の α 型窒化珪素粉末 100 g と、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ の金属 Ti 粉末 80 g と、焼結助剤として、窒化珪素に対し $2.5 \text{ wt}\%$ の Y_2O_3 および $1 \text{ wt}\%$ の Al_2O_3 を準備した。また、粒径 $5 \mu\text{m}$ のグラファイト粉末 45 g を準備した。各粉末はいずれも市販のものである。これらの粉末を、 150 G の加速度を有する遊星ボールミルを用いて、8 時間混合した。得られた粉末混合物を通電焼結を用い窒素雰囲気中で 1500°C で焼結した後、凹面状 ($R_{\text{max}} < 0.03 \mu\text{m}$ 以下) の形状に加工を施した。得られた焼結加工品を金型として用いて 750°C でパイレックス (登録商標) ガラスを熔融させた状態で加圧して成形品を得た。

〔0025〕

得られた成形品について、種々の測定・分析を行った。これを測定方法及び測定結果と共に示す。

(1) 表面状態及び最大面粗度の測定

面測定の結果、20 回試験後では $R_{\text{max}} = 0.03 \mu\text{m}$ 、100 回試験後では $R_{\text{max}} = 0.04 \mu\text{m}$ となっており、ガラス材料を問題なく加工できることが明らかになった。

〔0026〕

(2) 材料組成

材料組成を XRD (X 線回折) 及び TEM (透過型電子顕微鏡) の電子線回折像にて測定・分析した。分析の結果、材料の組成は、窒化ケイ素、炭窒化チタン、炭化ケイ素、グラファイトからなっていた。

〔0027〕

(3) 平均粒径

平均粒径を TEM により観察した。

TEM 分析の結果、焼結体中のセラミックスの平均粒径は 90 nm であり、カーボンの平均粒径は 20 nm であった。

〔0028〕

また、V 溝 (幅 $120 \mu\text{m}$ 、深さ $65 \mu\text{m}$) 形状の金型を同様に作製し、之についても上記と同様な試験を行ったところ、上記の結果と同様に 100 回試験後でも良好な面粗度及び加工性を保つことが明らかになった。

〔0029〕

〔実施例 2〕

平均粒径 30 nm 以下の窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素、グラファイトの粉末を表 1 の試料 No. 1 ~ 14 に示すような組成割合で準備し、各粉末を混合して通電焼結にて焼結した。なお、焼結助剤として窒化ケイ素及び炭化ケイ素の総量に対して $2.5 \text{ wt}\%$ の Y_2O_3 を用いた。

得られた材料について実施例 1 と同様に材料の面粗度を観察すると共に、成形テストを行った。これらの結果を表 2 に示す。

〔0030〕

試料 1 は、セラミックス粒径が 250 nm で、カーボン含有量が $5 \text{ vol}\%$ 以下であり、試料 7 は、セラミックス粒径が 250 nm であり、試料 10 は、カーボン含有量が $80 \text{ vol}\%$ を超えており、それぞれ本発明において規定するカーボン含有量や平均粒径の数値範囲外であるため、成形材料との凝着が生じたり、100 回試験後の R_a が $0.05 \mu\text{m}$ よりも大きくなるという試験結果を示している。これら以外の試料は、カーボン含有量が $10 \sim 80 \text{ vol}\%$ の範囲内であり、セラミックス及びカーボンのいずれの平均粒径も 200 nm 以下であり、100 回試験後の R_a は $0.05 \mu\text{m}$ 以下であった。

〔0031〕

〔表 1〕

10

20

30

40

表1

	Si ₃ N ₄ (vol%)	SiC (vol%)	TiN (vol%)	BN (vol%)	C		焼結温度 (°C)	焼結体の構成相
					配合割合 (vol%)	平均粒径 (nm)		
試料1	95				5	250	1750	Si ₃ N ₄ -C (SiC(trace))
試料2	90				10	180	1750	Si ₃ N ₄ -C (SiC(trace))
試料3	60				40	150	1750	Si ₃ N ₄ -C (SiC(trace))
試料4	40				60	120	1750	Si ₃ N ₄ -C (SiC(trace))
試料5	40				60	80	1600	Si ₃ N ₄ -C (SiC(trace))
試料6	40				60	120	1750	Si ₃ N ₄ -SiC-C
試料7	40				60	250	1850	Si ₃ N ₄ -SiC-C
試料8	30				70	110	1750	Si ₃ N ₄ -C (SiC(trace))
試料9	20				80	100	1750	Si ₃ N ₄ -C (SiC(trace))
試料10	10				90	110	1850	Si ₃ N ₄ -SiC-C
試料11	30	30			40	150	1850	Si ₃ N ₄ -SiC-C
試料12	0	30	30		40	130	1850	SiC-TiCN-C
試料13	15	15		30	40	140	1850	Si ₃ N ₄ -SiC-C-BN
試料14	30		15	15	30	110	1850	Si ₃ N ₄ -SiC-TiN-TiB ₂ -BN-C

[0 0 3 2]

[表 2]

10

20

30

40

表 2

	初期Ra	Ra(20回試験後)	Ra(100回試験後)
試料1	0.02	10回で凝着	—
試料2	0.008	0.02	0.05
試料3	0.005	0.02	0.04
試料4	0.009	0.01	0.015
試料5	0.005	0.008	0.009
試料6	0.004	0.009	0.015
試料7	0.004	0.025	0.15
試料8	0.005	0.009	0.01
試料9	0.02	0.03	0.05
試料10	0.04	0.06	0.2
試料11	0.1	0.5	0.9
試料12	0.01	0.15	0.18
試料13	0.01	0.13	0.16
試料14	0.01	0.13	0.17

10

20

【 0 0 3 3 】

〔実施例 3〕

実施例 1 においてカーボン材料として表 3 に示すカーボン材質を用いた以外は実施例 1 と同様に成形テストを行った。その結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 4 】

〔表 3〕

表 3

	カーボン材料	初期Ra	Ra(500回試験後)	Ra(1000回試験後)
試料15	グラファイト	0.008	0.01	0.015
試料16	グラッシーカーボン	0.008	0.01	0.018
試料17	多層ナノチューブ	0.008	0.009	0.011
試料18	フラーレン(C60)	0.008	0.012	0.018

30

【 0 0 3 5 】

〔実施例 4〕

実施例 1 で作製した材料を用いて 2 0 0 k e V の加速条件で P t イオンを 1×10^{17} 個 40
注入した試料を作製し、実施例 1 と同様に成形テストを行った。

測定した結果、初期表面粗さは $Ra < 0.02 \mu m$ であり、20 回試験後では $Ra = 0.03 \mu m$ 、100 回試験後では $Ra = 0.035 \mu m$ となり、ガラス材料を問題なく加工できることが明らかになった。

【 0 0 3 6 】

〔実施例 5〕

実施例 1 で作製した材料を用いて表 4 に示す成形温度条件で表 4 に示す材料を成形した。いずれの材料においても試料の欠け、割れなく成形することが可能であった。なお、試料 20 の磁性材としては F e - C o を用いた。

【 0 0 3 7 】

50

【表 4】

表 4

	成形材料	成形温度	成形品の状態
試料19	石英ガラス	1420	問題なし
試料20	SiO ₂ 粉末	室温	問題なし
試料21	磁性材料粉末	室温	問題なし

【 0 0 3 8 】

10

【発明の効果】

本発明のセラミックス複合焼結体を用いて金型を作製すれば、その優れた離型性のために、成形を繰り返し行っても金型表面に荒れが生じることがないため製品の品質を維持できると共に、金型を長期に亘って使用できるため、製造コストの低減を図ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小村 修

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 4G001 BA32 BA60 BB32 BB60 BC01 BC13 BD36 BE35

4G132 AA02 AA05 AA22 AA23 AA32 AA33 AA47 AA49 AA50 AA51

AA52 AA60 AA65 AA75 BA02 BA11 BA22 CA17 GA02 GA25

GA31 GA43

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-067432

(43)Date of publication of application : 04.03.2004

(51)Int.Cl.

C04B 35/52
C04B 35/584

(21)Application number : 2002-228139

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 06.08.2002

(72)Inventor : YOSHIMURA MASASHI
KOMURA OSAMU

(54) CERAMIC COMPOSITE SINTERED BODY AND ITS MANUFACTURING PROCESS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ceramic composite sintered body for a mold which prevents fusion between a molding material and the mold for molding, and its manufacturing process.

SOLUTION: A mixed powder of at least one ceramic powder chosen from silicon nitride, silicon carbide, titanium nitride, titanium carbide, boron nitride and titanium boride having an average particle size of ≤ 100 nm and a carbon powder having an average particle size of ≤ 100 nm is molded and sintered to obtain the ceramic composite sintered body comprising a ceramic material having an average particle size of ≤ 200 nm and 10-80 vol% carbon having an average particle size of ≤ 200 nm. The sintered body is mirror finished to achieve a surface roughness Ra of $\leq 0.05 \mu\text{m}$ after the finishing and used as a material for the mold.